



Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior Agrária de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente



**Estudo da etapa de mitigação simultânea de CO₂ atmosférico e
Azoto Amoniacal em tratamento de lixiviados de RSU**

Paulo Fernandes Cardoso

Beja

2017

Instituto Politécnico de Beja
Escola Superior Agrária de Beja
Mestrado em Engenharia do Ambiente

**Estudo da etapa de mitigação simultânea de CO₂ atmosférico e
Azoto Amoniacal em tratamento de lixiviados de RSU**

Tese de Mestrado

Realizada e apresentada na Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja

Elaborado por: Paulo Fernandes Cardoso

Orientador: Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho

Co-orientadores: Doutora Idalina de Jesus Domingos;
Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida

Beja

2017

Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero agradecer toda a disponibilidade, interesse, amabilidade, boa disposição e sobretudo a enorme partilha de conhecimentos científicos e incentivo que me foram transmitidos no passado, bem como nesta nova fase académica para realização desta tese, aos meus orientadores Doutora Maria de Fátima Nunes de Carvalho, Doutora Idalina de Jesus Domingos e Doutora Maria Adelaide Araújo Almeida.

A todas as colaboradoras do laboratório de qualidade de águas, Eng.^a Maria José Imaginário, Mariana Raposo e Dr^a Ivone Castanheira, por todo o apoio metodológico laboratorial, incentivo, amizade e alegria que tornaram esta investigação muito agradável no seu decurso.

A todos os funcionários do aterro sanitário de Vila Ruiva, AMCAL, por toda a disponibilidade suporte e ajuda nas recolhas, bem como apresentação e visita de todo o aterro, com um agradecimento especial ao Eng.^o Carlos Monteiro responsável para que tudo tenha corrido pelo melhor.

À minha família, Telma Isabel da Silva Castilho e Tiago Miguel Castilho Cardoso (esposa e filho), por toda a paciência, incentivo e por prescindirem de algum tempo para que esta tese fosse realizada. Aos meus pais e irmã, José António Cardoso, Isabel Fernandes Cardoso e Inês Fernandes Cardoso por sempre me apoiarem, incentivarem e proporcionarem as condições necessárias para o cumprimento dos meus objetivos, tanto na vida pessoal, como da vida académica.

Índice

1. Resumo.....	7
2. Abstract.....	7
3. Justificação e objetivos	8
4. Introdução	9
4.1. Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)	9
4.2. Lixiviados	10
4.2.1. Transferência de lixiviados	13
4.2.2. Recirculação	13
4.2.3. Processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia.....	13
4.2.4. Processos físico-químicos.....	15
Precipitação química:.....	15
Oxidação química:	16
Adsorção e membranas.....	16
4.3. Azoto amoniacal em lixiviados	16
3.3.1 Características físico-químicas da Amónia	17
3.3.2. Tecnologias Utilizadas para Remoção de Amónia.....	18
3.3.3. Tecnologia de arraste com ar (<i>air stripping</i>)	19
3.3.4 Recuperação da Amónia para Produção de Fertilizantes Nitrogenados.....	20
5. Material e Métodos	21
5.1. Procedimento de recolha e preservação das amostras de lixiviado.....	21
5.2. Caracterização do lixiviado bruto.....	21
5.3. Ensaio de Coagulação/Floculação	21
5.4. Ensaio de precipitação química	22
5.5. Ensaio de carbonatação	22
5.6. Metodologias analíticas.....	23
5.6.1. Determinação do pH e Condutividade Elétrica	23
5.6.2. Dureza Total e Cálcica	23

5.6.3.	Alcalinidade	23
5.6.4.	Carência Química de Oxigênio	23
5.6.5.	Azoto Amoniacal.....	24
6.	Resultados e discussão	25
6.1.	Caracterização físico-química do lixiviado bruto da AMCAL	25
6.2.	Sequências de tratamentos aplicadas ao Lixiviado	26
6.3.	Efeito do pré-Tratamento Coagulação / Floculação	27
6.4.	Caracterização do lixiviado após precipitação química	28
6.5.	Estudo das reações de carbonatação com CO ₂	29
5.5.1.	Estudo das alterações do pH e condutividade durante a carbonatação	30
5.5.2.	Alterações na Alcalinidade	31
5.5.3.	Alteração do parâmetro Dureza	32
5.5.4.	Estudo de remoção e captura de amônia durante as reações de carbonatação	33
7.	Considerações finais	36
8.	Referências Bibliográficas	37

Índice de figuras e gráficos

Figura 1 – Esquema de <i>air stripping</i>	20
Figura 1 – Sequências de tratamento aplicadas	26
Figura 2 – Esquema de carbonatação	29
Gráfico 1 - Variações de pH e Condutividade ao longo do tempo	30
Gráfico 2 – Alterações na alcalinidade na presença e ausência de lamas	31
Gráfico 3 – Oscilação do parâmetro Dureza durante o ensaio	32
Gráfico 4 – Remoção de amônia ao longo de 58 dias.....	33
Gráfico 5 – Valores máximos capturados e acumulados de Azoto Amoniacal.	35

Índice de tabelas

Tabela 1 - Eficiência das várias tecnologias de tratamento aplicadas a lixiviados (Renou, 2008).....	12
Tabela 2 - aplicação de cal em tratamento de vários lixiviados	15
Tabela 3 - Tecnologias disponíveis para remoção de amónia em efluentes (EDEN, 2001)	19
Tabela 3 – Caracterização do lixiviado da AMCAL	25
Tabela 4 – Efeitos da coagulação/floculação.....	27
Tabela 5 – Caracterização após precipitação química	28

1. Resumo

A presente dissertação tem por objetivo desenvolver a tecnologia de captura de amónia em lixiviados estabilizados do aterro sanitário de Vila Ruiva, durante os processos de carbonatação com CO₂ atmosférico, na presença e ausência de lamas decorrentes da precipitação química básica, tendo em conta as condições reacionais obtidas por Ramalho, (2015). Foram investigados, no processo de arraste, os parâmetros: pH, condutividade, alcalinidade, dureza total, dureza cálcica e CQO, que com um caudal de injeção de CO₂ de 120 L/H e uma superfície de contacto de 710 cm², permitiu alcançar remoções de azoto amoniacal de 100% num período de 25 e 51 dias de carbonatação para os processos realizados na presença e ausência de lamas, respetivamente. Durante a realização das reações de carbonatação observou-se ainda um decréscimo máximo de pH até 3 unidades. Verificou-se que também a recuperação total do cálcio adicionado nas reações de precipitação química para o ensaio de carbonatação no caso da presença de lamas.

2. Abstract

The purpose of this dissertation is to develop ammonia capture technology in stabilized leachates from the sanitary landfill of Vila Ruiva, during carbonation processes with atmospheric CO₂, in the presence and absence of mud from basic chemical precipitation, taking into account the reaction conditions obtained by Ramalho, (2015). In the drag process were investigated the parameters: pH, conductivity, alkalinity, total hardness, calcium hardness and COD, and with a CO₂ injection rate of 120 L / H and a contact surface of 710 cm², allowed to achieve 100% ammoniacal nitrogen removal, in a period of 25 and 51 days of carbonation for the processes performed in the presence and absence of mud, respectively. During the realization of the carbonation reactions, it was still observed a maximum decrease of pH up to 3 units.

It was also found a total recovery of calcium added in the chemical precipitation reactions for the carbonation test in case with mud.

3. Justificação e objetivos

Com a presente dissertação pretende-se verificar qual o processo mais eficaz para tratamento de lixiviados, consequente remoção de azoto e sua captação para uma possível futura valorização, com o mínimo custo possível em termos de reagentes, equipamentos e alvenaria.

Assim, pretende-se com a adição de reagentes de baixo custo, cloreto de ferro e cal, obter níveis elevados de remoção de matéria orgânica, clarificação do lixiviado e um volume de lamas bastante compacto, para uma posterior carbonatação com dióxido de carbono atmosférico injetado a caudal constante e temperatura ambiente, de modo a simular as reações de carbonatação ocorridas a ar livre com este gás atmosférico que em muito contribui para o efeito de estufa, e evitar assim grandes obras de alvenaria e gastos energéticos que são utilizados hoje em dia para nos tratamentos mais comuns.

Simultaneamente, tentar-se-á verificar um decréscimo do pH e condutividade, fazer reagir o dióxido de carbono atmosférico e passar a carbonatos, recuperar o cálcio sob também a forma de carbonatos, remover totalmente a amónia presente no lixiviado, bem como as melhores condições de carbonatação para uma maior eficiência de remoção dos parâmetros acima descritos.

4. Introdução

4.1. Resíduos Sólidos Urbanos (RSU)

Os resíduos sólidos urbanos, vulgarmente denominados por lixo urbano, são resultantes da atividade doméstica e comercial das povoações. A sua composição varia de população para população e de acordo com o seu hábito.

De acordo com a legislação em vigor, Decreto-lei n.º 178/2006 de 5 setembro, os resíduos sólidos urbanos definem-se como resíduos provenientes de habitações e outros que, pela sua natureza ou composição, sejam semelhantes a estes. Contempla um leque bastante alargado de materiais, alguns recicláveis, outros não, a estes resíduos não passíveis de ser reciclados dá-se o nome de resíduos indiferenciados. Quanto aos recicláveis, cada vez mais está incumbido na educação das sociedades a separação para reciclagem e o seu destino final em Portugal, é passar por uma estação de triagem para depois serem encaminhados para reciclagem através da Sociedade Ponto Verde (SPV). Cerca de 84% dos RSU é reciclável, permitindo a valorização através da transformação de materiais inúteis em novos produtos. Para tal, torna-se essencial o empenho e a participação ativa da população, na recolha seletiva, através da separação de embalagens por tipo de material e deposição nos locais corretos, uma vez que os mesmos serão transportados até unidades recicladoras e permitir assim cada vez mais uma notória diminuição de encaminhamento dos resíduos para aterro.

Os RSU podem ser classificados nas seguintes classes de materiais:

- Matéria orgânica: Restos de comida, da sua preparação e limpeza;
- Papel e cartão: Jornais, revistas, caixas e embalagens;
- Plásticos: Garrafas, garrafões, frascos, boiões e outras embalagens;
- Vidro: Garrafas, frascos e copos;
- Metais: Latas, equipamentos e utensílios;

Outros materiais como roupas, óleos de cozinha e de motor, resíduos informáticos e também alguns tipos de resíduos, diferentes dos comumente encontrados e que são denominados perigosos ou tóxicos. Estes necessitam de um destino especial para que não contaminem o ambiente e os seres que nele habitam, como aerossóis vazios, pilhas, baterias, lâmpadas fluorescentes, restos de medicamentos e outros.

Deste modo, a caracterização da mistura de resíduos indiferenciados presentes em aterro pode ser de uma enorme amplitude dependendo sempre das populações e seus diferentes hábitos.

4.2. Lixiviados

A partir do momento em que os RSU são depositados nos aterros, inicia-se uma série de processos de carácter químico e biológico que alteram a natureza e estrutura das substâncias que os constituem. Este processo de degradação ocorre de forma natural, assim as substâncias complexas, decompõem-se originando compostos mais simples. No processo de degradação, as bactérias de diferentes tipos geram subprodutos, em alguns casos tóxicos como o metano. Na época de chuvas, a água resultante percola através dos resíduos, dissolvendo algumas das substâncias presentes transformando-se numa água residual designada por lixiviado.

São numerosos os fatores que influenciam a composição dos lixiviados, tais como a composição de RSU, a quantidade de precipitação na zona circundante, as condições climáticas, entre outros. A velocidade das reações químicas e físicas influencia a natureza dos lixiviados, alterando a sua capacidade de dissolver substâncias (Lema *et al.*, 1988).

Como primeira aproximação, pode-se afirmar que a quantidade de lixiviados produzidos num determinado aterro sanitário está relacionada com a quantidade de água que entra, por isso salienta-se a grande importância de utilizar coberturas que reduzam a entrada de água. No entanto, também é certo que se deverá ter em consideração uma possível diminuição da velocidade de biodegradação ao impedir a passagem nas zonas profundas do aterro (Rees, 1980; Carvalho, 2006).

A influência do clima na produção de lixiviados é complexa. Assim, em climas temperados ou quentes observa-se um aumento da produção de lixiviados nos meses mais húmidos, por outro lado, em climas frios, há um período de desfasamento entre as precipitações e a formação de lixiviados, já que aquelas aparecem sob a forma de neve, incrementando a água de percolação nos meses de degelo (Stegman, 1983).

A produção destes lixiviados altamente poluídos e de composição e caudal variáveis, quer ao longo do ano quer ao longo dos anos de funcionamento do aterro, apresenta-se como a maior desvantagem na deposição de resíduos em aterro. A consciencialização do

impacte ambiental associado à produção de lixiviados forçou as autoridades a estabelecerem normas cada vez mais restritas para a descarga destas águas residuais no meio hídrico. Por outro lado, a complexidade da composição do lixiviado, com características geralmente recalcitrantes e tóxicas da matéria orgânica, elevadas concentrações em metais e azoto amoniacal, bem como a elevada salinidade, variabilidade de composição e idade de aterro para aterro, fazem do seu tratamento uma tarefa onerosa, difícil e sem uma solução totalmente eficaz. Em consequência, as atuais Estações de Tratamento convencionais encontram-se sobredimensionadas ou não permitem atingir as metas legais em vigor. A tabela 1 resume a eficiência das várias tecnologias de tratamento aplicadas a lixiviados (Renou, 2008). As várias soluções implementadas para o tratamento de lixiviados podem ser classificadas em três grupos:

- Transferência de lixiviados que compreende o tratamento em conjunto com águas residuais domésticas ou a recirculação no próprio aterro;
- Processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia;
- Processos físico-químicos como oxidação química, adsorção, precipitação química, coagulação/floculação, coagulação/flotação, sedimentação/flotação, *air stripping* e processos de membrana.

**Estudo da etapa de mitigação simultânea de CO₂ atmosférico e Azoto Amoniacal em tratamento de
lixiviados de RSU**

Tabela 1 - Eficiência das várias tecnologias de tratamento aplicadas a lixiviados (Renou, 2008)

Transferência								
Processo	Jovem	Medio	Velho	CQO	N-KJ	SST	Turvação	Resíduos
Combinado com efluente doméstico	Bom	Razoável	Pobre	Excesso Biomassa	-	-	-	-
Reciclagem	Bom	Razoável	Pobre	60–80	–	–	–	–
Lagonagem	Bom	Razoável	Pobre	40–95	>80	30–40	30–40	Lamas
Físico-Químico								
Processo	Jovem	Medio	Velho	CQO	N-KJ	SST	Turvação	Resíduos
Cogulação-Floculação	Pobre	Razoável	Razoável	40-60	<30	>80	>80	Lamas
Precipitação química	Pobre	Razoável	Pobre	<30	<30	30-40	>80	Lamas
Stripping	Pobre	Razoável	Razoável	<30	80	–	30–40	Mistura Ar–NH ₃
Adsorção	Pobre	Razoável	Bom	70–90	–	–	50–70	-
Oxidação	Pobre	Razoável	Razoável	30–90		-	>80	O ₃ Residual
Biológicos								
Processo	Jovem	Medio	Velho	CQO	N-KJ	SST	Turvação	Resíduos
Aeróbico	Bom	Razoável	Pobre	60–90	>80	60–80	-	Excesso Biomassa
Anaeróbico	Bom	Razoável	Pobre	>85	>80	>99	40–60	Excesso Biomassa
Filtração por membrana								
Processo	Jovem	Medio	Velho	CQO	N-KJ	SST	Turvação	Resíduos
Ultra Filtração	Razoável	–	-	50	60–80	>99	>99	Concentrado
Nano Filtração	Bom	Bom	Bom	60–80	60–80	>99	>99	Concentrado
Osmose Inversa	Bom	Bom	Bom	>90	>90	>99	>99	Concentrado

Normalmente é necessária mais de uma tecnologia de tratamento para os lixiviados de aterros, para que os mesmos se encontrem com especificações estabelecidas para descarga. As várias tecnologias não são totalmente eficazes na remoção simultânea de todos os contaminantes presentes no lixiviado. O tratamento dos lixiviados através da sua mistura com águas residuais domésticas levanta vários problemas, nomeadamente a sua baixa biodegradabilidade e toxicidade. A coagulação / floculação é usada como pré-tratamento antes do tratamento biológico ou por tecnologias de membranas, em lixiviados jovens ou um pós-tratamento para lixiviados estabilizados. Os processos biológicos têm demonstrado ser eficazes na remoção de matéria orgânica e azotada para os lixiviados jovens que normalmente apresentam uma razão de CBO/CQO elevada (> 0,5). Na remoção de amónia é comum utilizar o processo de stripping a pH alcalino. Os elevados teores de amónia podem também ser removidos por precipitação química, sob a forma de fosfato de amónio magnésio ou sob a forma de estruvita. Mesmo a tecnologia de membranas nem sempre é eficaz para a remoção de azoto amoniacal de modo a que o

lixiviado possa ser descarregado no meio hídrico. As atuais inovações tecnológicas consistem em adaptações das tecnologias convencionais para as tornar mais eficazes e atrativas sob o ponto de vista económico. São necessários avanços científicos para desenvolver tecnologias que sejam simples, universais, adaptáveis e cumulativamente possam resolver todas os problemas de contaminação dos lixiviados.

4.2.1. Transferência de lixiviados

A principal vantagem deste processo passa por, as águas residuais recetoras servirem como meio de diluição dos lixiviados, a não ser que a carga orgânica seja demasiado elevada, que torne inviável este processo de diluição.

As principais desvantagens, apontam para o carácter tóxico que certas substâncias podem ter sobre a flora microbiana, diminuindo a eficiência do tratamento biológico, sendo este método apenas aceitável quando o lixiviado constitui apenas 5% em volume da água total a tratar com uma concentração de CQO menor do que 10 g/L. Globalmente, a adição de lixiviados em excesso conduz a um efluente espumoso pouco clarificado com altas concentrações de amoníaco, pelo que esta tecnologia não é recomendável (Boyle and Ham, 1974).

4.2.2. Recirculação

Não sendo considerado bem um tratamento, mas sim um retardo no tratamento, consiste em reciclar o lixiviado, irrigando o aterro sanitário onde ocorreu a sua formação, reduzindo de maneira considerável a quantidade de lixiviados produzidos devido à evaporação e aumentando a atividade biológica, e a consequente mineralização de compostos orgânicos.

4.2.3. Processos de biodegradação aeróbia e anaeróbia

Quanto aos processos aeróbios, os principais problemas que se apresentam são a fraca separação sólido - líquido.

Aparentemente, a melhor relação de nutrientes dá-se para valores de CBO : N : P de 1000 : 3,3 : 1,1, longe de 100 : 5 : 1 no tratamento convencional para a maioria dos processos aeróbios (Mavinic, 1986).

Nos processos anaeróbios uma das vantagens é a possibilidade de utilizar o metano produzido como fonte de calor para o digestor. É um tratamento eficaz, especialmente para lixiviados provenientes de aterros jovens com elevada carga orgânica.

É possível observar remoções até 90% - 95% de matéria orgânica com tempos de retenção entre 10 e 13 dias.

O uso de biodegradação aeróbia e anaeróbia (ou combinação das duas) deve ser avaliada tendo em consideração as vantagens que a digestão anaeróbia oferece relativamente ao processo aeróbio (Lema *et al.*, 1988):

O uso de biodegradação aeróbia e anaeróbia (ou combinação das duas) deve ser avaliada tendo em consideração as vantagens que a digestão anaeróbia oferece relativamente ao processo aeróbio (Lema *et al.*, 1988):

- O processo anaeróbio não necessita de oxigénio e os custos de operação são sensivelmente mais baixos;
- Somente 10-15% da matéria orgânica se transforma em biomassa implica:
 - Uma menor produção de lamas;
 - Uma quantidade menor de nutrientes complementares;
 - Um aproveitamento do biogás produzido, como fonte de energia;
 - O azoto amoniacal fica retido;
 - Capacidade relativa de adaptação a diferentes volumes e composições;
 - Os microrganismos patogénicos são destruídos;
 - Eliminam-se maus cheiros;
 - As lamas mais facilmente mineralizáveis;
 - As lamas possuem melhor sedimentabilidade.

As principais desvantagens do tratamento anaeróbio relativamente ao aeróbio consistem na (Lema *et al.*, 1988):

- Necessidade de operar a temperaturas próximas dos 30°C;
- Necessidade de um elevado controle nas condições de operação;
- Menor eficácia na eliminação de metais;
- Necessidade de tratamentos complementares para eliminar todo o tipo de contaminantes.

4.2.4. Processos físico-químicos

Precipitação química:

A percentagem de eliminação de CQO por simples precipitação situa-se entre 10% e 25% para lixiviados jovens e até valores máximos de 50% a 65 % para lixiviados estabilizados (Amokrane *et al.*, 1997).

Normalmente, estes processos de coagulação/floculação não se aplicam como etapa única, mas em combinação com outros sistemas de oxidação, quer sejam biológicos ou químicos.

A cal é um dos produtos químicos mais versátil do mundo e foi primordial o seu uso em tecnologias "amigas do ambiente" (Dowling *et al.*, 2015). Em tratamento de lixiviados a cal apresenta diversas aplicações, nomeadamente correções de pH, remoção de metais e amónia, e elevação de pH nos processos de amónia *stripping*. É também muito utilizada como coagulante na etapa de coagulação/floculação. A tabela 2 resume as condições de aplicação de cal em tratamento de lixiviados com o objetivo de clarificação.

Tabela 2 - aplicação de cal em tratamento de vários lixiviados

Classificação do Lixiviado	Condições Experimentais							Remoção (%)		Referência
	CQO (g/l)	N NH ₄ ⁺ (g/l)	Qtd. Reagente Ca(OH) ₂ (g/l)	pH	Agitação (min.)	Floculação (min.)	Sedimentação (min.)	CQO	N NH ₄ ⁺	
Jovem	18.5	1.0	3,6	10	-	-	1,7	50	11	Keenan et al., 1983
Jovem	5.94	-	1	11	15	-	-	4	-	Baig et al., 1999
Jovem	4.6	2.4	4	12.39	5	30, (30rpm)	30	-	54	Renou et al., 2008
Intermédio	5.0	-	3,4	9.5	-	polimero 0.076	35	-	-	Sharma and SAPIENZA, 1990
Intermédio	2.92	0	1	11	15	-	-	6	-	Baig et al., 1999
Praticamente estabilizado	5,5-70,9	0.9-3.1	7	12	5 (200rpm)	55 (60 rpm)	60	30-40	-	Tatsi et al., 2003
Estabilizado	1.3-1.6	0.37-0.73	2,0-6,0		5 (300rpm)	30, (30rpm)	30	0.4-25,6	25-56	Renou et al., 2008 e 2009
Estabilizado	2.4	1.2	24	11	-	-	30	20	13	Ferraz et al., 2013
Estabilizado	5.7	-	2	9	3 (120 rpm)	20, (20rpm)	60	21	-	Amor et al., 2015

Como se pode observar, a cal é utilizada normalmente na forma de cal hidratada e como coagulante, prevendo-se a formação de flocos na etapa de floculação. O pH de trabalho no processo de coagulação/floculação varia entre 9 e 12,3. A remoção de matéria orgânica varia entre 20 e 50% e as percentagens de remoção de azoto amoniacal de 11 a 54%.

Oxidação química:

Existem vários estudos de aplicação de oxidação química com oxidantes convencionais como é o caso do cloro e do permanganato de potássio.

Como reagentes mais utilizados, destaca-se o uso de oxidantes convencionais à base de cloro, permanganato de potássio ou ozono. No caso de oxidantes à base de cloro, a formação de subprodutos halogenados faz com que este tipo de tratamento não seja recomendável.

Os tratamentos químicos só por si têm uma eficácia de 20% a 50% de CQO, dependendo de fatores como o tipo de oxidante, tempo de aplicação, carga contaminante, entre outros.

Adsorção e membranas

Algumas alternativas mais avançadas, como a adsorção com carvão ativado e a osmose inversa também têm sido estudadas, no entanto há que ter presente a linha financeira do processo, uma vez que estes métodos implicam um elevado custo em reagentes, no caso carvão ativado bem como em membranas e sua regeneração e a percentagem de rejeitado muito elevada.

Tal como na maioria dos processos simples, o uso de adsorventes ou membranas está associado a outros tratamentos conjuntos de uma ou mais etapas.

As vantagens dos tratamentos físicos - químicos em comparação com os tratamentos biológicos, estão associadas a uma fácil automatização do processo, à relativa insensibilidade a alterações de temperatura e em alguns casos a simplicidade do modo de operação. Em contrapartida apresentam elevados custos de exploração e por vezes obras de alvenaria de grandes dimensões.

4.3. Azoto amoniacal em lixiviados

Os lixiviados de aterros sanitários geralmente têm elevadas concentrações de compostos orgânicos, azoto amoniacal e sais inorgânicos (GARCÍA *et al.*, 1997).

Dos poluentes presentes, um dos que causa maior preocupação é o azoto amoniacal. É muito comum encontrar altas concentrações de amónia, em lixiviados de aterros sanitários, principalmente em aterros antigos.

A amónia livre (NH₃) dissolvida na água pode ser bastante tóxica para a vida aquática, mesmo em baixas concentrações.

Estudos realizados indicam que a elevada concentração de amónia é prejudicial ao tratamento biológico realizado nas estações de tratamento de lixiviado, conferindo elevada toxicidade ao efluente (Silva, 2002; Rodrigues, 2004), indicando, portanto, a necessidade de uma etapa prévia de remoção parcial da amónia para um tratamento biológico eficaz.

Existem várias tecnologias disponíveis como alternativas para a remoção de amónia, entre elas pode-se citar: cloração, troca iónica, precipitação química com estruvita, arraste com ar, etc. todas apresentam vantagens e desvantagens, visando sempre obter os melhores resultados com o melhor custo/benefício.

Um dos métodos físico-químicos mais utilizado para remoção de amónia em lixiviado é o de arraste com ar (*air stripping*). Segundo dados da literatura, com esta tecnologia é possível obter-se eficiências de remoção de amónia acima de 93% em lixiviados com concentrações iniciais de amónia relativamente altas (Martinen *et al.*, 2002).

Nesse contexto, o presente trabalho tem como objetivo tentar obter resultados equivalentes ao *air stripping*, de minimizar o impacto da elevada concentração de amónia no meio ambiente e no processo biológico no sistema de tratamento de lixiviado, utilizando para isso uma nova tecnologia de arraste com ar atmosférico, através de reações de carbonatação com o próprio CO₂ existente na nossa atmosfera, minimizando os custos que são utilizados com o processo já existente (*air stripping*).

3.3.1 Características físico-químicas da Amónia

Apesar da elevada remoção da carga orgânica dos lixiviados ao longo do tempo, a amónia tende a ser recalcitrante ao processo de decomposição. Tal acontece porque a amónia é estável em condições anaeróbias, dado que o processo de nitrificação intermediado por microrganismos acontece em condições aeróbias (Castilhos Jr. *et al.*, 2006).

Segundo Onay & Pohland (1998), os lixiviados gerados na fase final de estabilização do aterro são geralmente ricos em azoto amoniacal devido à hidrólise e fermentação das frações nitrogenadas dos substratos biodegradáveis. Além disso, segundo os autores, em aterros onde ocorre a recirculação do lixiviado com o intuito de acelerar a decomposição

dos constituintes orgânicos biodegradáveis, a concentração de azoto amoniacal tende a ser bem maior que em aterros que não realizam a recirculação de lixiviado.

A presença de azoto em lixiviados de aterros sanitários contribui significativamente para a poluição das águas, podendo ser encontrado sob a forma de azoto orgânico, amónia ou ainda na forma de nitritos e nitratos.

Embora existam compostos tóxicos de várias naturezas no lixiviado, como, por exemplo, metais pesados e alguns compostos orgânicos, a amónia é também preocupante, em decorrência de estar presente em níveis elevados.

O azoto amoniacal pode estar presente em soluções aquosas sob duas formas inorgânicas: como amónia dissociada, NH_4^+ , na forma iónica e como amónia não dissociada, NH_3 , também conhecida como amónia gás, amónia volátil ou amónia livre.

De todas as espécies iónicas em que o azoto amoniacal se apresenta (NH_3 e NH_4^+), a parcela que apresenta maior toxicidade é a de NH_3 , denominada de amónia livre.

A amónia sob forma de ião, pode ser convertida a amónia livre através de uma base, com a adição de OH^- onde numa reação de equilíbrio, provoca a formação de NH_3 por perda de um ião de hidrogénio. Normalmente, os reagentes utilizados como fontes de OH^- são o hidróxido de sódio ou cal, sendo este último o mais utilizado pela razão de custo/benefício.

3.3.2. Tecnologias Utilizadas para Remoção de Amónia

Segundo Ribeiro (1995), a amónia é dificilmente oxidada na presença de substâncias orgânicas. A oxidação de compostos orgânicos é muito mais rápida do que a da reação entre o ozono e a amónia. Assim, nessas condições, a amónia praticamente não é oxidada. No entanto, aumentando o pH para a região de equilíbrio da amónia livre (NH_3), a amónia torna-se um gás volátil, e pode ser removida por arraste com ar, processo esse denominado de *air stripping*, oxidação com cloro (Eckenfelder, 1989) ou no nosso caso com o ar presente na atmosfera.

Algumas tecnologias para remoção de amónia em efluentes líquidos encontram-se listadas na Tabela 3, sendo apresentadas de forma resumida, algumas de suas vantagens e desvantagens.

Tabela 3 - Tecnologias disponíveis para remoção de amónia em efluentes (EDEN, 2001)

PROCESSO	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Arraste com Ar	<ul style="list-style-type: none"> - Pode ser controlado de forma a obter taxas de remoção desejadas; - Não apresenta sensibilidade às substâncias tóxicas; - Pode ser capaz de atingir padrões de descarte de azoto total. 	<ul style="list-style-type: none"> - Processo sensível à temperatura requerendo controlo da mesma; - Requer ajuste de pH; - Pode provocar depósitos de carbonato de cálcio.
Cloração	<ul style="list-style-type: none"> - Todo nitrogénio em forma de amónia pode ser oxidado; - Pouco espaço físico; - Não afetado por substâncias tóxicas; - Não afetado pela temperatura; - Baixo custo de investimentos. 	<ul style="list-style-type: none"> - Pode produzir valores altos de residuais de cloro, tóxicos para organismos aquáticos; - Sensível ao pH; - Alto custo operacional; - Requer controlo rígido para evitar a formação de organoclorados; - Requer operador altamente treinado e capacitado.
Troca Iónica	<ul style="list-style-type: none"> - Produz produtos aquosos recuperáveis; - Capaz de atingir padrões de descarte de azoto total; - Fácil controlo da qualidade do produto. 	<ul style="list-style-type: none"> - Matéria orgânica pode provocar aderência à resina e diminuir sua capacidade de troca; - Elevada concentração de outros iões positivos, pode reduzir a capacidade de remoção da amónia; - Elevados custos de investimentos e operação; - Requer operador altamente treinado.

3.3.3. Tecnologia de arraste com ar (*air stripping*)

A captura com ar consiste num processo físico de transferência dos compostos voláteis através da injeção de ar no líquido através de difusores ou outros mecanismos de injeção. Segundo Metcalf & Eddy (1991), os fatores responsáveis pela eficiência de remoção dos compostos voláteis envolvem a área de contato (gás de arraste - líquido), a solubilidade do contaminante, a difusão no ar, a turbulência das fases e a temperatura de operação.

No método mais utilizado para remoção de amónia por arraste de ar (*air stripping*), verificam-se eficiências de remoção com valores acima de 93% para lixiviados com concentrações iniciais de amónia relativamente altas (500-700 mg/L) (Martinen *et al.* 2002).

Segundo os autores nesta tecnologia a taxa de transferência de massa do líquido para o gás depende da concentração inicial da amónia. Consequentemente, a taxa de remoção de amónia é menor em lixiviados diluídos do que em concentrados.

Este processo envolve a injeção forçada de ar através de um reator diretamente contra o líquido, provocando a liberação da amónia volátil para o ar. Este tipo de tratamento fornece como enorme vantagem a não necessidade de construção de equipamento e a simplicidade baixo custo do processo. Em contrapartida, necessita de uma elevada torre

de remoção, e conseqüentemente, envolve alguns custos de construção. O efluente é assim bombeado para o topo da torre e depois escorre em direção oposta, deslizando suavemente através do material presente no interior da torre. Paralelamente, o efluente vai de encontro ao ar em escoamento forçado em contra corrente, resultando na liberação da amônia livre para o ar (Liao *et al.*, 1995).

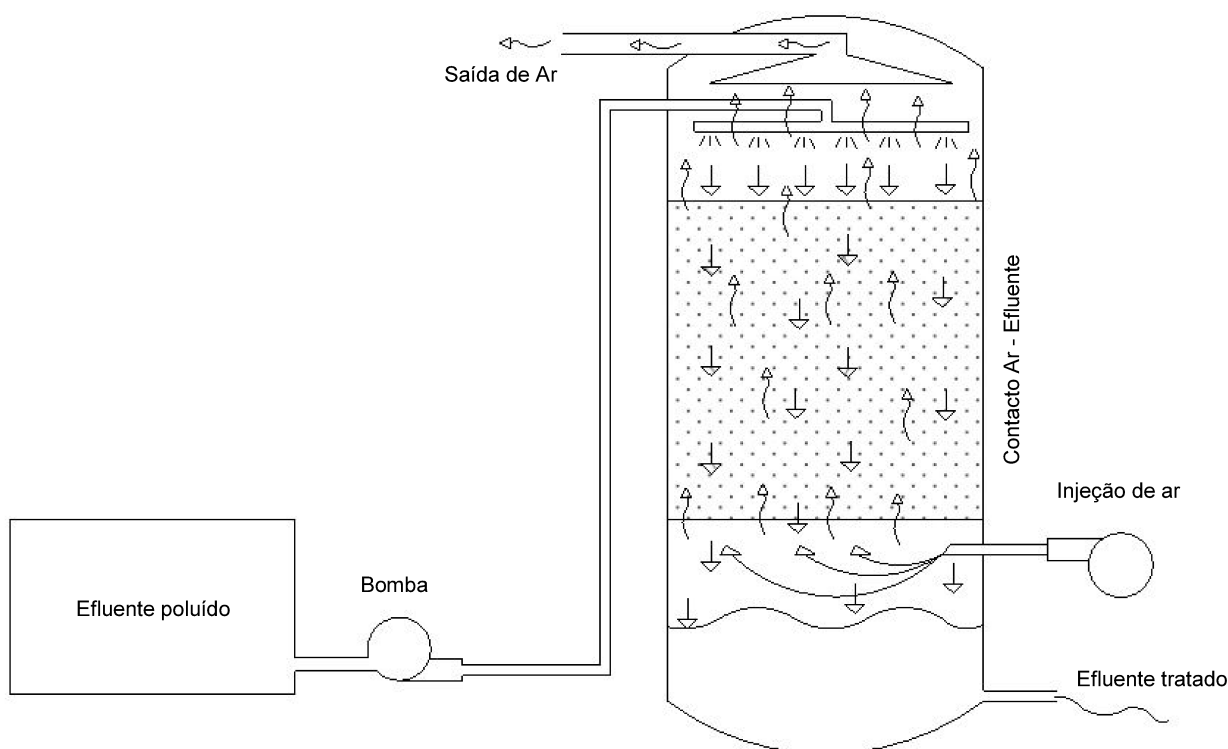


Figura 1 – Esquema de air stripping

3.3.4 Recuperação da Amônia para Produção de Fertilizantes Nitrogenados

O azoto é um elemento fundamental para a vida dos organismos vivos, e exerce um papel vital para as plantas. É encontrado de forma abundante na natureza sendo na atmosfera, no estado gasoso, onde se apresenta em maiores concentrações. No entanto, apesar da abundância, apresenta-se inerte, pois combinado na forma molecular (N₂) é inaproveitável pela maioria dos organismos vivos, é portanto necessário transformá-lo em formas assimiláveis às plantas. Embora alguns microrganismos possam assimilar o azoto da atmosfera, transformando-o em substâncias aproveitáveis pelas plantas, na agricultura em geral esse elemento é fornecido na forma de alguns compostos químicos, como os fertilizantes, os quais passaram a ser a principal forma de “fixar” o azoto e torná-lo disponível para os vegetais (Cekinski *et al.*, 1990). O azoto amoniacal removido do lixiviado

através da captura com ar pode ser recuperado e usado na produção de fertilizantes nitrogenados e em outros processos industriais.

Os elevados teores de amónia podem também ser removidos por precipitação química, sob a forma de fosfato/amónio/magnésio (MAP) com a adição de MgCl₂ 6H₂O e Na₂PO₄ 12H₂O, com um rácio 1/1/1 a pH 8.5 – 9, dando origem à estruvita, Mg/NH₄/PO₄ = 1/1/1, um eficiente adubo utilizado na agricultura (Renou, 2008).

5. Material e Métodos

5.1. Procedimento de recolha e preservação das amostras de lixiviado

O lixiviado em estudo foi recolhido na lagoa de equalização da estação de tratamento de lixiviados do aterro sanitário intermunicipal de Vila Ruiva no distrito de Beja. As amostras foram recolhidas nos meses de Agosto de 2016, em que o lixiviado se encontra mais concentrado, e Novembro de 2016, que por uma maior pluviosidade se encontra mais diluído. As amostras foram armazenadas em depósitos de plástico de 5 litros e preservadas em laboratório para posterior utilização.

5.2. Caracterização do lixiviado bruto

Foi feita uma caracterização dos lixiviados brutos das diferentes amostragens temporais, quanto aos parâmetros pH, Condutividade, Alcalinidade, Dureza Total e Cálcica, Carência Química de Oxigénio e quantidade de Azoto Amoniacal.

5.3. Ensaios de Coagulação/Floculação

Os ensaios de coagulação/floculação foram realizados com FeCl₃ (Cloreto de Ferro III) nas concentrações ótimas obtidas por Ramalho (2015):

Como pré-tratamento, o lixiviado foi submetido a uma Coagulação, aplicando 100 ml de FeCl₃ (54 g/l) com uma agitação rápida, 190 rpm durante 1 minuto, seguida de uma agitação lenta, 25 rpm durante 20 minutos. Após coagulação /floculação, deixou-se repousar e sedimentar a amostra durante 24 horas

Os ensaios realizaram-se em copos de precipitação de 1 L de capacidade num equipamento *jar-test Qlabo ISCO*. O equipamento é composto por seis agitadores com velocidade e tempo de agitação reguláveis.

No final, foi monitorizado o volume de lamas produzido durante todo o processo e ao longo do tempo.

Após a decantação das lamas, procedeu-se à caracterização do sobrenadante do nosso lixiviado quanto aos parâmetros pH, Condutividade, Alcalinidade, Dureza Total e Cálcica, CQO e Azoto Amoniacal.

5.4. Ensaios de precipitação química

Conforme estudo realizado por Ramalho (2015) para determinação da quantidade de reagente e tempo de agitação ideal a aplicar ao sobrenadante proveniente da coagulação/floculação, procedeu-se de tal forma e foi aplicado 160 ml de solução de cal (200 g/l), com uma agitação de 40 minutos a 300 rpm.

De seguida foi efetuada uma rápida sedimentação (120 min) (apenas para os ensaios com ausência de lamas) com vista a ter o mínimo de perdas de azoto amoniacal, e passagem para depósito reator de carbonatação com CO₂ atmosférico, utilizando duas linhas distintas, uma com presença de lamas oriundas da precipitação química, outra com ausência destas de maneira a averiguar qual o método mais eficiente.

5.5. Ensaios de carbonatação

Os ensaios de carbonatação consistiram na aplicação de duas linhas de tratamento: uma utilizando as lamas provenientes da precipitação química, outra apenas com o sobrenadante oriundo da precipitação química. Para ambas as linhas foi utilizado um volume de cerca de 3 litros, ausentes de agitação. Os ensaios foram executadas à temperatura ambiente e com uma atmosfera terrestre simulada em circuito fechado, para que possa ocorrer simultaneamente reações de carbonatação e a captura da amónia libertada.

As amostras foram recolhidas diariamente para avaliação dos parâmetros pH, Condutividade, Alcalinidade, Dureza Total e Cálcica, Carência Química de Oxigénio e Azoto Amoniacal capturado.

5.6. Metodologias analíticas

5.6.1. Determinação do pH e Condutividade Elétrica

Quanto ao pH, foi determinado potenciometricamente com o equipamento medidor de pH *WTW inoLab*, equipado com eletrodo *SenTix 41*. A condutividade elétrica determinou-se através de condutivímetro *JENWAY 4510*, ambos devidamente calibrados.

5.6.2. Dureza Total e Cálcica

A determinação da quantidade de cálcio foi efetuada através de volumetria de complexação com ácido etilenodiaminotetracético – EDTA (APHA, 1998). A determinação total dos dois íões foi realizada com recurso à determinação da dureza total, na presença de indicador Negro de Eriocromo T e solução tampão de dureza (EDTA + sulfato de magnésio + NH₄Cl + amónia concentrada + água destilada). A avaliação da dureza cálcica foi efetuada na presença de indicador *Calcon* em condições básicas (adição de 5 ml de NaOH com obtenção de pH de aproximadamente 12), após precipitação de hidróxido de magnésio e adição de trietanolamina para minimizar as interferências de ferro, cobre e manganês.

5.6.3. Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi efetuada por volumetria, utilizando uma solução padronizada de ácido clorídrico (Apha, 1998), em duas fases. A primeira fase ocorreu na presença de indicador de fenolftaleína (alcalinidade à fenolftaleína) com alteração de coloração rosa para incolor. Seguindo-se, a adição de indicador de alaranjado de metilo e titulação novamente com ácido clorídrico (alteração de coloração amarela para alaranjado), permitindo a determinação da alcalinidade total.

5.6.4. Carência Química de Oxigénio

A CQO determinou-se através do método espectrofotométrico utilizando células de quartzo a 600 nm, baseado na oxidação com dicromato de potássio (redução do ião dicromato para ião crómio de cor verde) em meio acidificado por ácido sulfúrico à temperatura de 150 ± 2 °C durante 2 horas em digestor WPA Hydrocheck HC 6016 e em presença de sulfato de prato como catalisador (Sawyer *et al.*, 1994; Apha, 1998). Para evitar as interferências do ião cloreto presente, a digestão ocorre na presença de sulfato de mercúrio (II) com precipitação de cloreto de mercúrio o qual se elimina por sedimentação, filtração ou

centrifugação. A reta de calibração foi determinada utilizando hidrogenoftalato de potássio seco a 105 °C durante 2 horas como solução padrão.

5.6.5. Azoto Amoniacal

O azoto amoniacal determinou-se por destilação em corrente de vapor em BÜCHI Distillation Unit B-316, depois de alcalinização do meio (Sawyer *et al.*, 1994; Apha, 1998; Metcalf e Eddy, 2003) até pH de aproximadamente 9,5 com recurso a uma solução tampão de tetraborato de sódio 0,0125 M e hidróxido de sódio 6 N. O azoto é recolhido numa solução de ácido bórico (2%) na presença de indicador de Tashiro, para posterior titulação com uma solução de ácido clorídrico de título conhecido.

6. Resultados e discussão

6.1. Caracterização físico-química do lixiviado bruto da AMCAL

Na Tabela 3 encontra-se a caracterização físico-química do lixiviado do aterro sanitário da AMCAL obtida neste trabalho, bem como a caracterização físico-química obtida entre 2003 e 2008 por Monteiro (2009) e Ramalho em 2012 e 2013 (Ramalho, 2015).

Tabela 3 – Caracterização do lixiviado da AMCAL

Parâmetro	Unidades	Lixiviado Bruto 2016	2013 (Ramalho, 2015)	2012 (Ramalho, 2015)	2003 – 2008 (Monteiro, 2009)
pH	-	8.4 - 8.6	8.2 - 8.8	8.3 - 9.4	7.3 - 7.9
Condutividade	mS/cm	5.9 - 24.5	8.9 - 22.0	10.9 - 25.2	8.9 - 15.2
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1469 - 6330	8378	-	-
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	1221 - 2258	-	-	-
Cálcio	mg CaCO ₃ /L	358 - 421	84 - 94	77 - 145	104 - 2406
CQO	mg O ₂ /L	692 - 2706	1100 - 5100	1943 - 4554	1155 - 2708
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /L	34 - 762	6.7 - 1200	41 - 2558	233 - 639

Ao cruzarmos os dados constantes na Tabela 3 podemos observar que ao longo dos anos o pH dos lixiviados aumenta ao longo dos anos, e a condutividade diminui, o que é típico de um lixiviado estabilizado, sendo que a condutividade tipicamente em lixiviados até um ano varia entre 600 a 9000 µS/cm tendendo a decrescer à medida que se verifica uma estabilização da matéria orgânica (Monteiro, 2009).

Os baixos valores de CQO, bem como os elevados valores de Azoto Amoniacal, confirmam-nos, e indiciam estarmos perante um lixiviado estabilizado (Renou, 2008).

6.2. Sequências de tratamentos aplicadas ao Lixiviado

De acordo com o tratamento mais eficaz e económico obtido por Ramalho (2015), onde foi efetuada a comparação entre qual o melhor tratamento primário a utilizar como início de tratamento, os valores ideais de reagente a adicionar e os tempos de agitação e sedimentação ótimos, com melhores valores de remoção e menor custo de reagentes, procedeu-se à elaboração de duas linhas de tratamento por Carbonatação conforme ilustrado na figura 1.

Assim, foi aplicado ao Lixiviado como pré-tratamento uma coagulação / floculação com cloreto de ferro, seguido de uma etapa de precipitação química com adição de Cal até tamponar, seguida de 2 processos de Carbonatação, em meio fechado, distintos com CO₂ atmosférico, um com lamas obtidas da precipitação química e outra apenas com o sobrenadante, após decantação com o objetivo de capturar a amónia produzida etapa de precipitação química, durante as reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico.

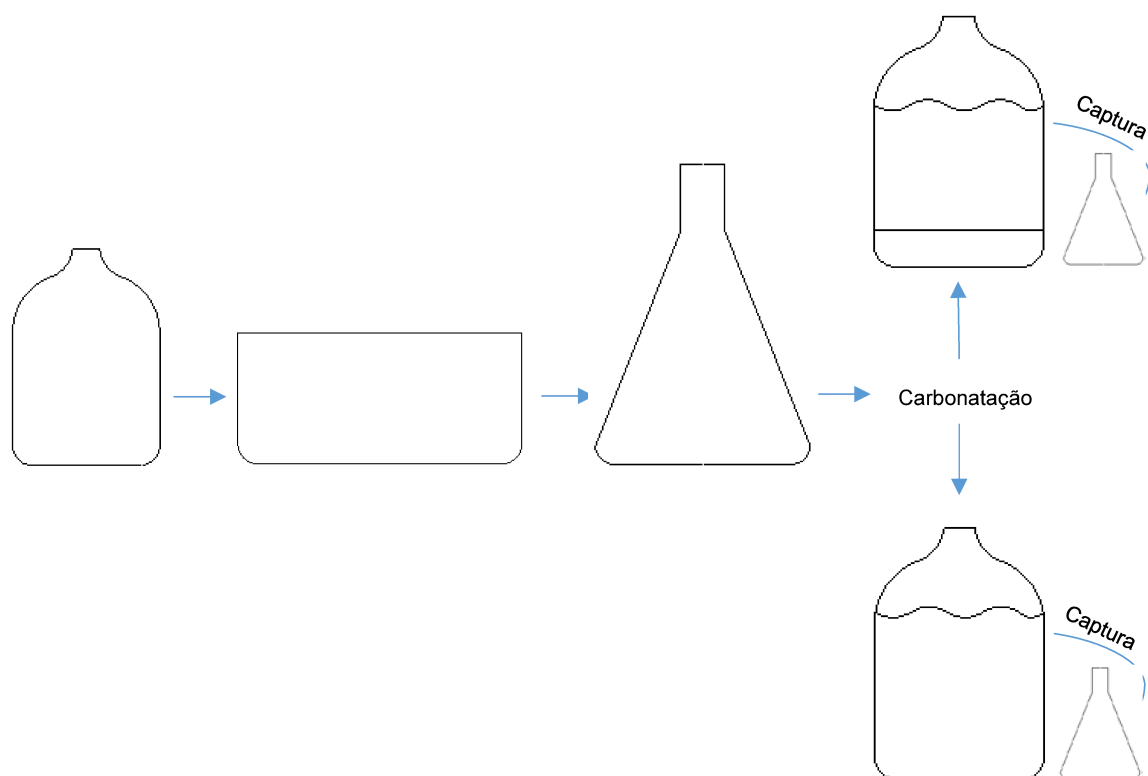


Figura 1 – Sequências de tratamento aplicadas

6.3. Efeito do pré-Tratamento Coagulação / Floculação

Na tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos através da aplicação de coagulação/floculação ao lixiviado bruto da AMCAL, bem como a respetiva percentagem de remoção alcançada para os parâmetros analisados.

Tabela 4 – Efeitos da coagulação/floculação

Parâmetro	Unidades	Lixiviado Bruto 2016	Após Coagulação / Floculação	% Remoção
		Intervalos médios de Valores (n=3)	Intervalos médios de Valores (n=3)	Intervalos de Valores
pH	-	8,4 - 8,6	6,5 – 6,8	-
Condutividade	mS/cm	5,9 - 24,5	11,8 – 27,1	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	1469 - 6330	436 - 4194	34 - 70
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	1221 - 2258	358 - 5344	- 137 -71
Cálcio	mg CaCO ₃ /L	358 - 421	149 - 1175	-179 - 58
CQO	mg O ₂ /L	692 - 2709	342 - 1717	37 - 51
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /L	34 - 762	3 - 387	49 - 91

Após concretizada esta etapa, na generalidade dos parâmetros verifica-se uma descida acentuada.

Assim, a Alcalinidade, Dureza total e Cálcica, CQO e Azoto Amoniacal, apresentam percentagens de remoção de 34 a 71 %, conforme apresentado na tabela 4, bem como o pH que também desce significativamente.

A Condutividade aumenta ligeiramente, uma vez que a concentração de sais também aumenta.

Em relação ao lixiviado que apresentava maior dureza total e cálcica, aumentam para mais do dobro, tal facto poderá dever-se à concentração utilizada de coagulante ideal encontrada por Ramalho (2015) já se encontrar desajustada para o lixiviado colhido em Agosto.

6.4. Caracterização do lixiviado após precipitação química

Tabela 5 – Caracterização após precipitação química

Parâmetro	Unidades	Após Precipitação Química	% Remoção
		Intervalos médios de Valores	Intervalos de Valores
pH	-	12,6 – 12,7	-
Condutividade	mS/cm	19,7 – 28,6	-
Alcalinidade	mg CaCO ₃ /L	934 - 2821	-114 - 33
Dureza Total	mg CaCO ₃ /L	4811 - 3462	-1244 - 35
Cálcio	mg CaCO ₃ /L	1828 - 1386	-1127 - -18
Azoto Amoniacal	mg N-NH ₄ ⁺ /L	2 - 33	33 - 91

A caracterização do lixiviado imediatamente após tratamento por precipitação química, revela um aumento significativo em quase todos os parâmetros para a amostra mais diluída, o que seria de esperar, uma vez que estamos a adicionar cal ao nosso lixiviado. Em relação ao lixiviado mais concentrado, verifica-se uma diminuição de Alcalinidade e Dureza Total, na ordem dos 33 a 35 % pois o fato de aumentar o cálcio em solução, vai criar condições para que ocorra precipitação de CaCO₃ durante as reações de precipitação química de tal forma que se verifica esta diminuição.

Em relação ao Azoto amoniacal, podemos observar que conseguimos obter uma percentagem de remoção e captação de 33 a 91 nas amostras menos para mais concentradas respetivamente.

Assim pode-se firmar que este método é mais eficiente quanto maior for a concentração de poluentes no lixiviado.

6.5. Estudo das reações de carbonatação com CO₂

Após a precipitação química procedeu-se ao estudo da carbonatação com CO₂ atmosférico, dividindo o lixiviado em dois tipos de carbonatação, três depósitos fechados utilizando sobrenadante e lamas da precipitação química, e outros três depósitos utilizando apenas o sobrenadante excluindo as lamas, de igual forma fechados para criar condições propícias a sequestro de amónia.

Todos os depósitos continham três litros e meio de amostra, ausentes de agitação de forma a permitir a formação e sedimentação dos precipitados ainda a decorrerem.

Foram submetidos a uma entrada superior simulada de CO₂ atmosférico, injetado com um caudal idêntico e constante, de maneira a arrastar o Azoto Amoniacal libertado para uma solução de ácido bórico, para sua captura e futura valorização.

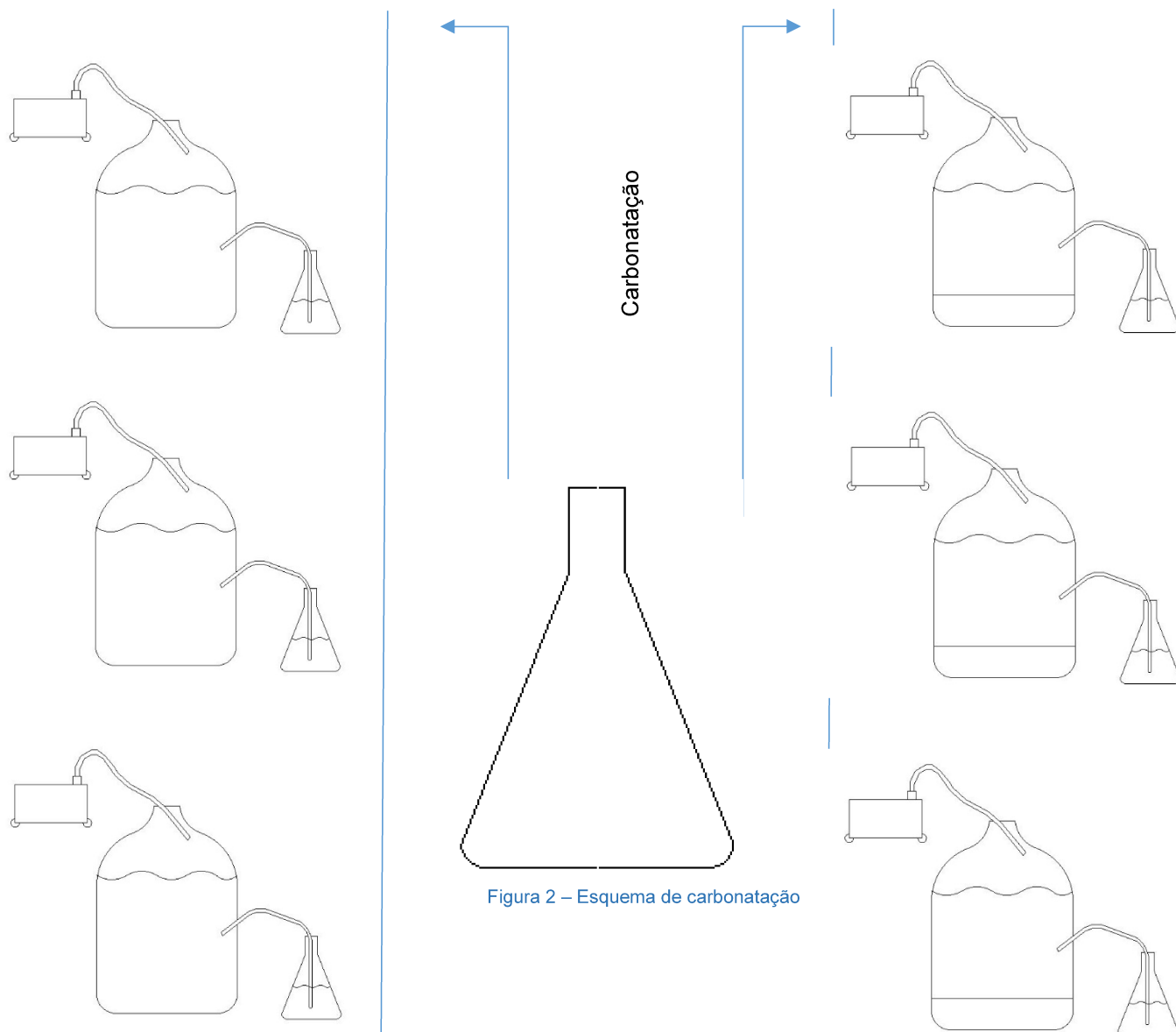


Figura 2 – Esquema de carbonatação

5.5.1. Estudo das alterações do pH e condutividade durante a carbonatação

Tanto o pH como a condutividade sofrem diminuições com a carbonatação com CO₂ atmosférico. Os gráficos abaixo, apresentam as variações destes dois parâmetros ao longo do tempo de carbonatação e simultânea captação de Azoto Amoniacal:

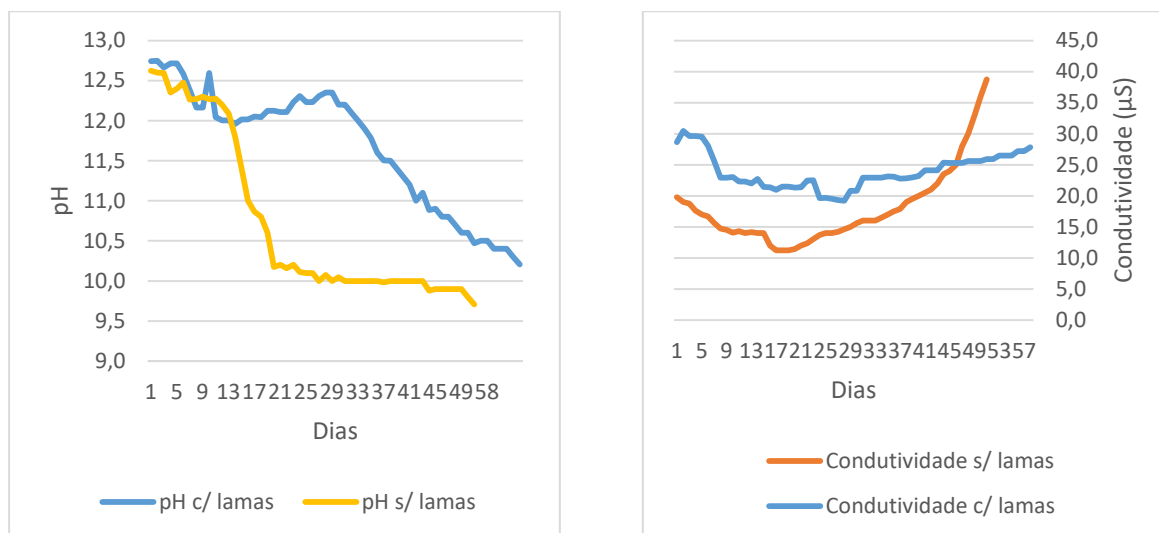


Gráfico 1 - Variações de pH e Condutividade ao longo do tempo

Observa-se que o pH em ambas as condições de carbonatação, com e sem presença de lamas, desce desde 12,7 até um mínimo de 9,7 ao longo de 58 dias, com uma acentuada descida logo entre o décimo e vigésimo dia. Apesar disso, verifica-se que o pH desce mais abruptamente no sobrenadante sem presença de lamas e atinge um valor mais baixo do que em presença de lamas.

Podemos verificar que os processos de carbonatação com o CO₂ atmosférico constituem um processo eficaz para a descida de pH sem a adição de reagentes, após a aplicação de processos de precipitação química.

Resultados semelhantes foram também obtidos por Madeira (2015) para os efluentes da Indústria de explosivos ao observar uma descida de pH de 10 para 8,1 em 10 dias.

Quanto à condutividade, também desce até ao vigésimo dia, seguida de uma gradual subida até ao último dia de carbonatação. Esta descida de pH deverá estar associada à precipitação de carbonato de cálcio durante as reações de precipitação química.

5.5.2. Alterações na Alcalinidade

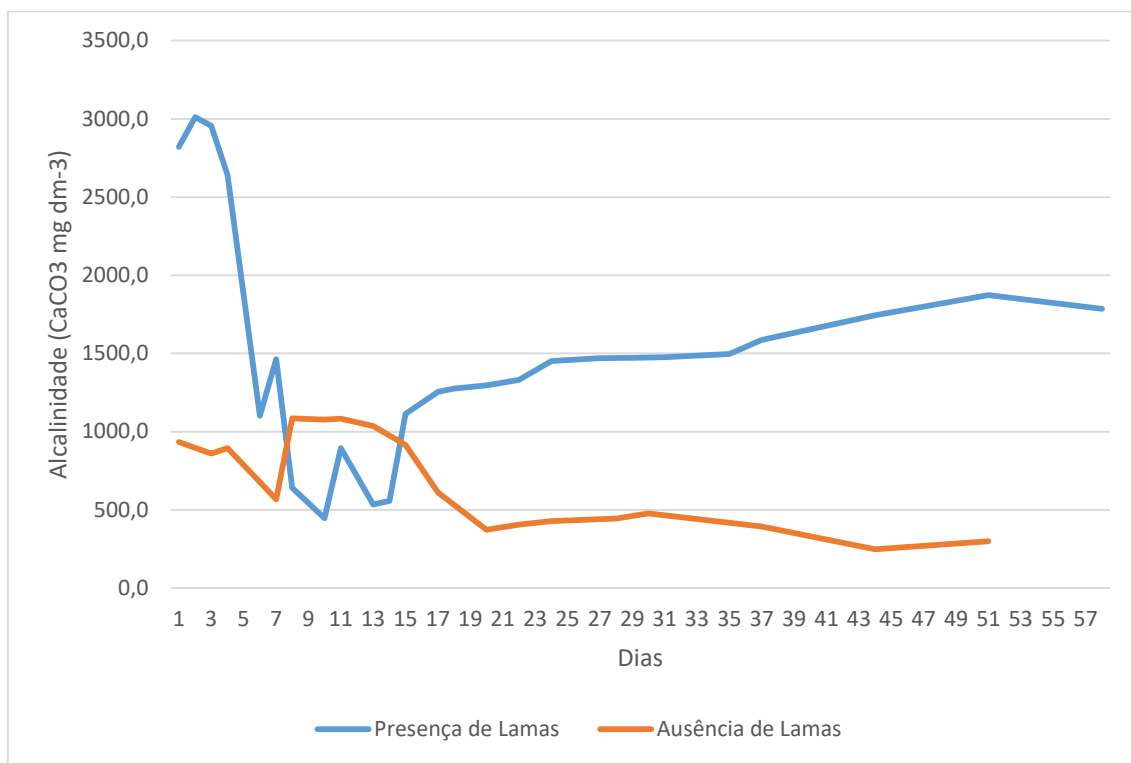


Gráfico 2 – Alterações na alcalinidade na presença e ausência de lamas

Verifica-se, para a carbonatação com lamas, um decréscimo muito elevado até ao décimo dia, pois encontram-se na presença das lamas provenientes da precipitação química, seguido de um aumento gradual, devido à formação de uma crosta sólida formada pelo precipitado superior das lamas, formando uma espécie de barreira, não permitindo o contacto das lamas com o sobrenadante.

Em relação ao estudo sem lamas, observa-se um decréscimo gradual, ao longo de todo o tempo de estudo, chegando a um mínimo de 300 mg de CaCO₃ dm⁻³.

5.5.3. Alteração do parâmetro Dureza

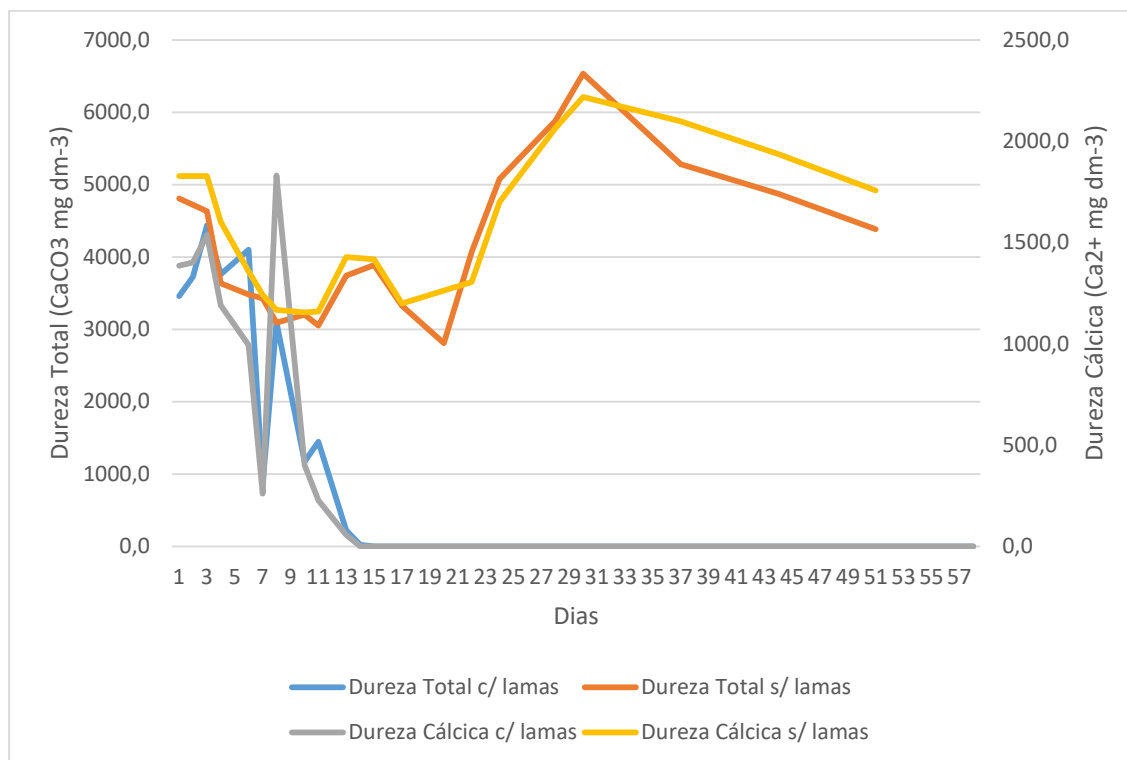
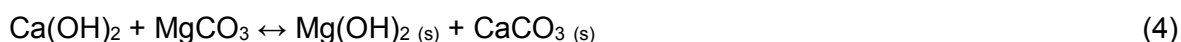
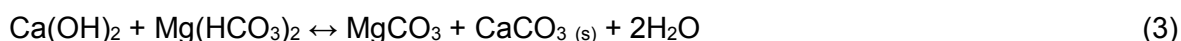


Gráfico 3 – Oscilação do parâmetro Dureza durante o ensaio

Em ambos os ensaios, a dureza cálcica acompanha o desenho oscilante da dureza total, o que era de esperar, uma vez que esta faz parte integrante da mesma.

No ensaio efetuado na presença de lamas, verificamos uma remoção total de dureza logo nos primeiros 14 dias de ensaio, o que significa que conseguimos recuperar todo o reagente aplicado na anterior precipitação química, sob a forma de precipitado de carbonato de cálcio e por conseguinte baixar toda a dureza presente na amostra.

Este fato pode permitir concluir que na presença de lamas o cálcio é um reagente limitante e que ao fim de 14 dias deixa de estar em solução e, por conseguinte, as reações de carbonatação terão deixado de ocorrer e terá deixado de haver sequestro de CO₂ atmosférico, como se pode inferir das reações que ocorrem durante o processo de carbonatação:



No ensaio com ausência de lamas, também se verificou uma acentuada descida para cerca de metade dos valores até aos 25 dias, tendo uma posterior subida, que podemos incumbir à diminuição de volume de amostra, o que origina uma solução mais concentrada.

5.5.4. Estudo de remoção e captura de amónia durante as reações de carbonatação

O Gráfico 4 resume a captura de amónia Durante as reações de carbonatação ao longo do tempo (58 dias).

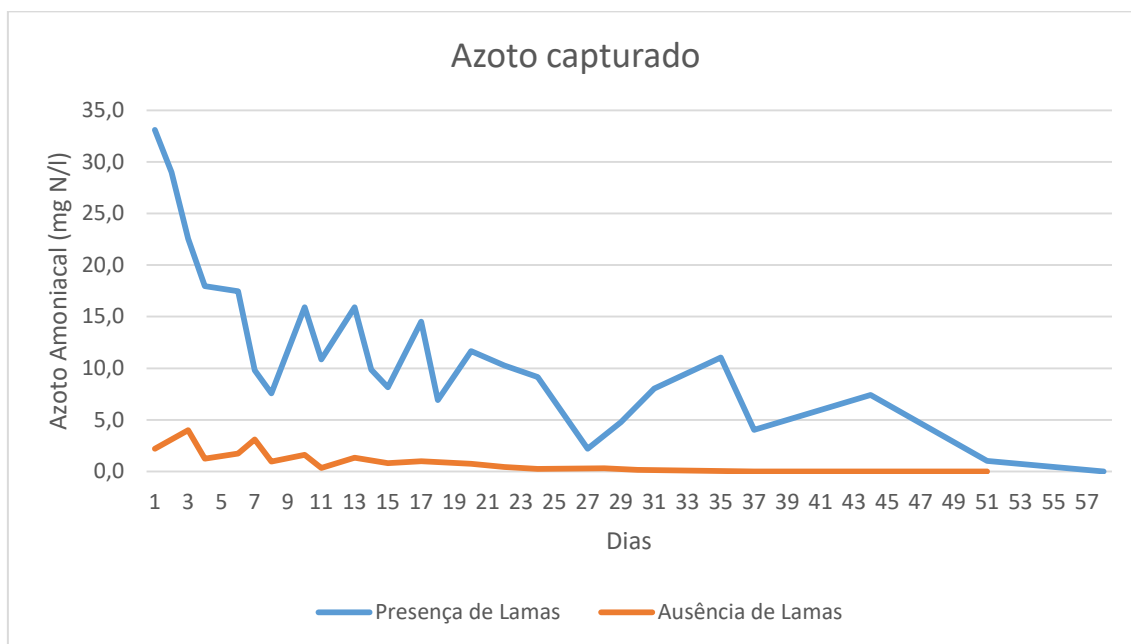
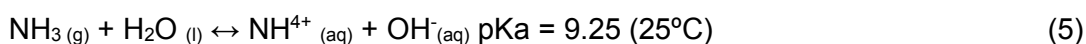


Gráfico 4 – Remoção de amónia ao longo de 58 dias

Como se pode observar toda a amónia em solução foi capturada tendo sido possível obter 100% de remoção de amónia durante 57 dias nos ensaios em presença de lamas.

Após precipitação química básica com cal, o N-NH₄ existente em solução é convertido a NH₃ (g), de acordo com a equação 5.



Os ensaios de carbonatação permitiram avaliar a quantidade de amónia capturado em cada dia. Verifica-se que nos ensaios realizados na presença de lamas a concentração inicial era muito maior, apesar de se tratar do mesmo lixiviado e das mesmas condições reacionais em termos de precipitação química. Tal fato deve-se a que no ensaio realizado sem lamas procedeu-se à decantação do lixiviado, o que tardou pelo menos 120 minutos. Durante este tempo a amónia foi libertada para a atmosfera e levou à sua redução e consequente perda.

Nesse sentido será muito difícil avaliar o melhor processo de captura de amónia durante as reações de carbonatação. Verificou-se que estas reações de carbonatação terminaram ou reduziram-se muito ao fim de 13 dias (Gráfico 3), para os ensaios de carbonatação na presença de lamas. No entanto ao fim desse tempo ainda não foi capturada toda a amónia existente.

Assim, ao analisar as duas curvas do gráfico 4, não é possível concluir em qual dos dois processos seria mais eficaz em termos de tempo para a captura da amónia, uma vez que as condições iniciais variam muito e o processo realizado após decantação do precipitado leva a que seja perdida muita amónia para a atmosfera e isso não será desejável.

De qualquer modo o processo de captura de amónia na presença de lamas parece apresentar vantagens, já que a precipitação poderá ser realizada no mesmo reator onde se vai dar as reações de carbonatação e assim evitar a perda de amónia para a atmosfera.

Se observarmos todo o processo em termos de economia circular, podemos dizer que se trata de um processo que vai recuperar todo o reagente aplicado em treze dias de reação, que permite o abaixamento de pH sem a adição de reagentes, recuperar a amónia que pode ser aproveitada na agricultura ou na indústria de adubos e que permite obter um volume de lamas muito reduzido, em média 142 ml por cada litro de amostra.

O gráfico da Figura 5 permite avaliar o teor total de amónia recuperada ao longo de todo o processo de captura (57 dias).

Assim se somarmos toda a amónia captura e avaliarmos a amónia existente na água utilizada durante o processo de precipitação podemos dizer que capturamos 74 % de amónia.

Estudo da etapa de mitigação simultânea de CO₂ atmosférico e Azoto Amoniacal em tratamento de
lixiviados de RSU

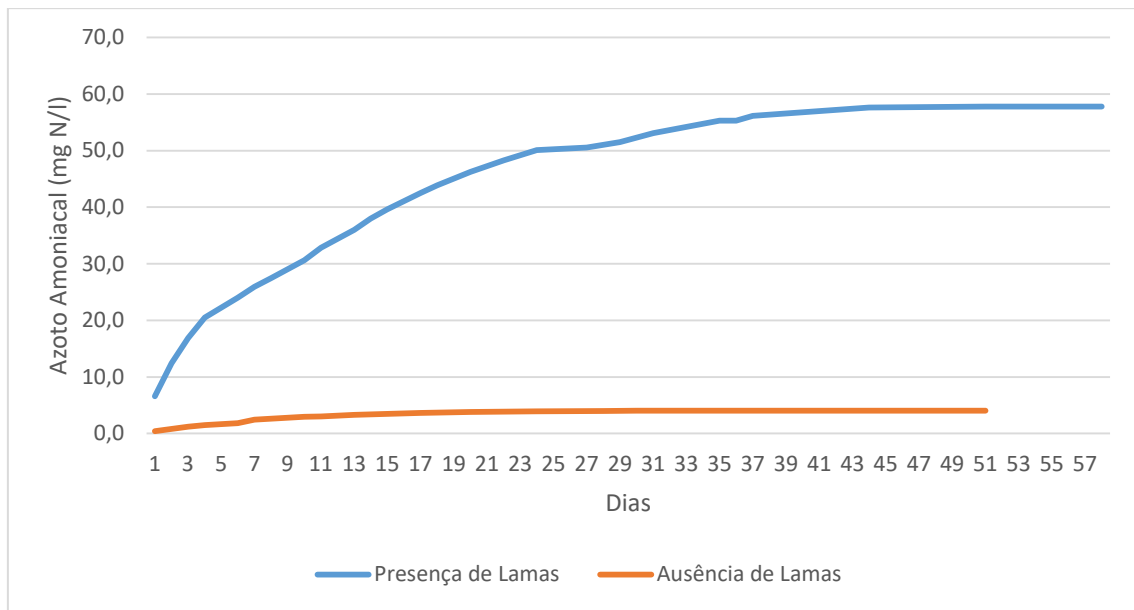


Gráfico 5 – Valores máximos capturados e acumulados de Azoto Amoniacal.

Estas perdas podem dever-se a fugas em virtude do reator ser um reator adaptado e com tubagens que podem apresentar alguma fuga e também por erros analíticos.

Assim poderemos afirmar que se obtiveram perdas de amónia devidas a três fatores:

- Transferência do Lixiviado após tratamento para o reator
- Perdas no reator
- Alguns erros analíticos

7. Considerações finais

No presente trabalho desenvolveu-se um sistema de captura de amónia em lixiviados de aterro sanitário, durante o abaixamento do pH por reações de carbonatação com o CO₂ atmosférico em atmosfera controlada. Este processo consistiu na aplicação de reações de precipitação química, na presença e ausência de lamas resultantes da precipitação. Os dois sistemas mostraram ser 100% eficazes na remoção de amónia existente no lixiviado. Já no que concerne ao sistema de captura, o sistema desenvolvido leva-nos a deixar algumas considerações:

- O processo de captura, realizado na ausência de lamas, requer uma etapa de sedimentação do precipitado, durante a qual se observa a perda de amónia para a atmosfera;
- O processo de captura, realizado na ausência de lamas, não permite uma total recuperação de cálcio utilizado como reagente;
- O processo de captura, realizado na ausência de lamas, produz efluente com uma dureza cálcica muito elevada;
- O processo realizado na presença de lamas não permite baixar o pH para valores menores do que 10.

Ambos os processos apresentam no final da captura da amónia uma condutividade elevada. Para o caso do lixiviado decorrente de carbonatação na presença de lamas esta deveria ser menor, já que ocorreu a precipitação total de cálcio.

Assim, poderemos concluir que este processo precisa ser repetido para se averiguar algumas dúvidas que decorrem deste trabalho. Recomenda-se a realização de ensaios onde não seja retirada amostra, para se avaliar até que ponto o gasto da amostra não vai interferir nas características finais do lixiviados e nos processos de captura de amónia. Deverão também ser estudadas as relações entre a altura da coluna de água e a velocidade de captura de amónia, bem como a relação entre a captura de amónia e a superfície de contato. Um outro fator a averiguar será o de saber a melhor altura em relação à coluna de água para fazer a captura de amónia.

8. Referências Bibliográficas

- Amokrane, A., Comel, C., Veron, J., (1997). Landfill leachate pretreatment by coagulation flocculation, Wat.Res. 31 (11): 2775-2782.
- Amor, C., E. de Torres-Sociais, J. A. Peres, M. I. Maldonado, I. Oller, S. Malato and M. S. Lucas (2015). Mature Landfill Leachate Treatment by Coagulation/Flocculation combined with Fenton and Solar Photo-Fenton processes. J. Hazard. Materm, 286: 261-268.
- APHA, AWWA, WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 1998.
- Baig, M. N., L. A. Darwent, N. K. Harker and J. T. O'Donovan (1999). Preharvest Applications of Glyphosate for Yello Toadflax (*Linaria vulgaris*) Control. Weed Technology 13: 777-782.
- Boyle and Ham, (1974). International Law and Protection of Global Atmosphere.
- Carvalho, M. F. (2006). Tratamiento químico de lixiviados procedentes del vertedero de residuos sólidos urbanos de Badajoz. Tesis Doctoral. Departamento de Ingenieria Química y Energética. Universidade de Extremadura.
- Castilhos Jr, A. B.; Pessin, N.; Fernandes, F. *et al.*, (2006). Gerenciamento de Resíduos Sólidos Urbanos com Ênfase na Proteção de Corpos D'água: Prevenção, Geração e Tratamento de Lixiviados de Aterros Sanitários. Prosab – Rede Cooperativa de Pesquisas. Santa Catarina.
- Cekinski, E; Calmanovici, C. E.; Bichara, J. M. *et al.*, (1990). Tecnologia de Produção de Fertilizantes. Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). São Paulo.
- Dowling R. J., Niraula S., Chang M. C., Done S. J., Ennis M., McCready D.R. (2015). Changes in insulin receptor signaling underlie neoadjuvant metformin administration in breast cancer pp 17-32.
- Eckenfelder, J. W. W. Industrial Water Pollution Control, 2° ed., (1989). Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering New York, USA.
- Ferraz, F. M., J. Povinelli, and E. M. Vieira (2013). Ammonia Removal from Landfill Leachate by Air Stripping and Absorption. Environmental Technology 34(15): 2317-2326.
- García, H.; Rico, J.; García, P., (1997). Comparison of anaerobic treatment of Leachates from an Urban-Solid-Waste Landfill at Ambient Temperature and at 35°C. Bioresource Technology, v. 58, pp. 273-277, Elsevier Science Ltda.

- Keenan, J. D., Steiner, R. L., and Fungaroli, A. A. (1983). Landfill Leachate Treatment, Journal Water Pollution Control Federation.
- Lema, J., Mendez, R., Blazquez, R., (1988). Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. Wat. Air and Soil Poll; 40: 223-250.
- Liao, P. H.; Chen, A.; LO, K. V. (1995) Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. Bioresource Technology, v. 54, pp. 17-20.
- Marttinen, S.K., Kettunenb, R.H. e Rintalaa, J.A. (2003). Ocurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfills leachates. The Science of the Total Environment. 301: 1 – 12.
- Marttinen, S.; Kettunen, R.; Sormunen, K. (2002). Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. Chemosphere, v. 46, pp. 851-858.
- Mavinic, D. S., (1986). The effect of nutrient ratios on aeróbic biotreatment of leachate. Env.Technol. Letters.; 7(12): 603-612.
- Metcalf & Eddy, (1991). Chemical Unit Process, Waste Water Engineering Treatment, Disposal and Reuse, cap 7, 3.ed, Mc Graw-Hill Series in Water Resources and Environmental Engineering, New York.
- Monteiro C. M. F. B. (2009) Avaliação do Funcionamento da ETAL do Aterro Sanitário de Vila Ruiva e Proposta de Reabilitação.
- Onay, T.T.; Pohland F.G., (1998). In situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills. Water Research, v.32, n.5, pp. 1383-1392.
- Ramalho, M. (2015). Tratamento de lixiviados por pricipitação química e afinação por fitoremediação, dissertação de mestrado Eng. Ambiente.
- Rees, J. F., (1980). The fate of carbon compounds in the landfill disposal organic matter. J. Chem. Technol. Biotechnol.; 30: 161-175.
- Renou S., Givaudan JG, Moulin P. (2009). Amelioration of ultrafiltration process by line treatment: case of landfill leachate. Desalination 249: 72-82.
- Renou, S., Givaudan J.G, Poulain, S., Dirassouyan, F., Moulin, P., (2008). Landfill leachate treatment: Review and opportunity. Journal of Hazardous Materials 150: 468 – 493.
- Ribeiro, C. M. S.(1995). Ozonização de efluentes da indústria de petróleo. Dissertação de Mestrado, PEQ, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Sharma V. K. and Sapienza F. C. (1990). National Waste Processing Conference. Integrated Waste Management.

Silva, A. C., (2002). Tratamento do percolato de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Dissertação de mestrado - Coordenação dos Programas de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

Stegman, R. (1983). Landfill Water Balance". En R.L. Wentworth (Ed.). Proceedings of the 3th International Symposium on anaerobic digestion. Boston, Dynatech, Cambridge USA; 171-183.

Tatsi, A., Zouboulis, A (2002). A field investigation of the quantity and quality of leachate from a municipal solid waste landfill in a mediterranean climate (Thessaloniki, Greece). Adv. Environ. Res. 6, 207-219.